

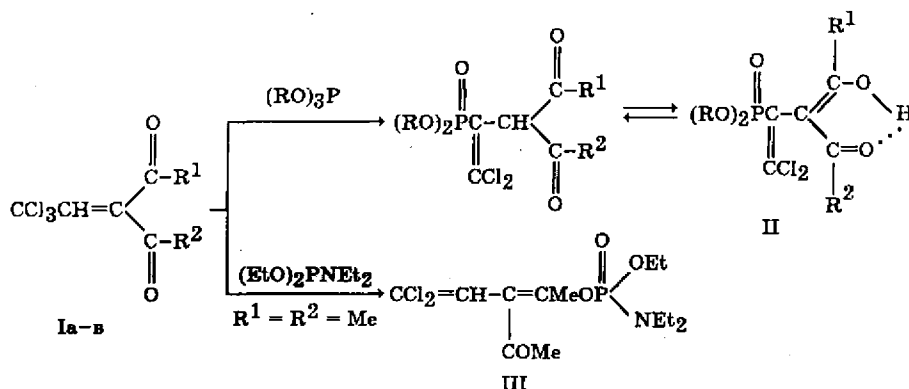
СИНТЕЗ БУТАДИЕНИЛФОСФАТОВ ПРИ ФОСФОРИЛОВАНИИ ТРИХЛОРЭТИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© Д. М. Маленко, Н. В. Симурова, А. Д. Сеница

УДК 547.341

Известно, что трихлорэтилиденные производные β -дикарбонильных соединений (Ia–в) реагируют с триалкилфосфитами [1] с образованием продуктов С-фосфорилирования — винилфосфонатов (II).

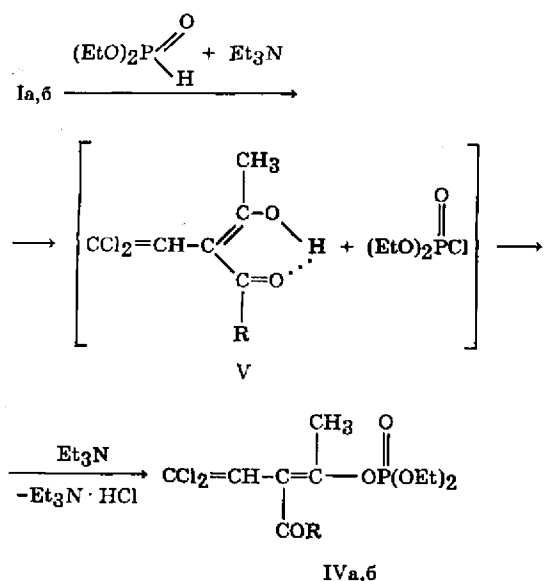
Нами найдено, что с повышением нуклеофильности атома фосфора регионаправленность реакции изменяется. Так, при введении диэтиламинофосфита в реакцию с трихлорэтилиденацетилацетоном (Ia) образуется продукт О-фосфорилирования — дихлорбутadiенилфосфат (III).



I, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (a); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{OEt}$ (б); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OEt}$ (в).

Образование бутadiенилфосфатов (IVa,б) является результатом взаимодействия производных ацетилацетона (Ia) и ацетоуксусного эфира (Iб) с диэтилфосфитом, генерируемым из диэтилфосфита в присутствии триэтиламина. Приведенная схема является, по-видимому, новым вариантом реакции Тодда—Атертона.

Вероятно, на промежуточной стадии реакции в результате галогенофильной атаки образуются енол (V) и хлорфосфат, взаимодействие которых и приводит к бутadiенилфосфатам (IVa,б). Согласно данным ЯМР, данное превращение сопровождается образованием 5–10% тетраэтилпирофосфата.



$\text{R} = \text{Me}$ (a), OEt (б).

Состав и строение полученных соединений подтверждается данными ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H бутadiенилфосфатов содержатся характерные сигналы протона у кратной связи в области 6.61 (III), 6.63 (Va) и 6.48 м. д. (IVб), а сигналы ядер фосфора находятся в обычной для винилфосфатов области: 4.2 (III), –6.9 (IVa) и –6.9 м. д. (IVб).

О-Этил-О-(1-метил-2-ацетил-4,4-дихлор-1,3-бутadiен-1-ил)диэтиламинофосфат (III). К 0.1 моля трихлорэтилиденацетилацетона (Ia) при охлаждении до 5–10°C и перемешивании по каплям прибавляли 0.1 моля (О,О-диэтил)(N,N-диэтил)амидофосфита. Реакционную смесь выдерживали 16 ч при комнатной температуре, продукт выделяли перегонкой в вакууме. Выход 55%, т. кип. 136–137°C (0.5 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630, 1730 ($\text{C}=\text{C}$ – $\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.08 т (6H,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.29 т (3Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.19 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2.31 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 3.07 м (4Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 4.02 м (2Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 6.61 с (1Н, $\text{CH}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 4.2 м. д. Найдено, %: Cl 19.89; N 3.91; P 8.83. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}$. Вычислено, %: Cl 19.80; N 3.91; P 8.65.

О,О-Диэтил-О-(1-метил-2-ацетил-4,4-дихлор-1,3-бутадиен-1-ил)фосфат (IVa). К 0.1 моля трихлорэтиленацетилацетона (Ia) при охлаждении до 0–5°C и перемешивании по каплям прибавляли смесь 0.1 моля диэтилфосфита и 0.1 моля триэтиламина. Реакционную смесь выдерживали в этих условиях 2 ч, затем 16 ч при комнатной температуре, разбавляли диэтиловым эфиром, солянокислый триэтиламин отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме, а остаток фракционировали. Выход 60%, т. кип. 118–119°C (0.05 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4801. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1645, 1730 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.32 т (6Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.19 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2.39 с ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$), 4.14 м (4Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 6.63 с (1Н, $\text{CH}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} –6.9 м. д. Найдено, %: Cl 11.29; P 9.12. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}$. Вычислено, %: Cl 10.92; P 9.54.

О,О-Диэтил-О-(1-метил-2-этоксикарбонил-4,4-дихлор-1,3-бутадиен-1-ил)фосфат (IVб) по-

лучен аналогично фосфату (IVa) при взаимодействии трихлорэтиленацетилацетона (Ia) с диэтилфосфитом. Выход 65%, т. кип. 129–130°C (0.06 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4794. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1645, 1730 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.25 т (3Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.32 т (6Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.39 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 4.14 м (6Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 6.48 с (1Н, $\text{CH}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} –6.9 м. д. Найдено, %: Cl 21.29; P 9.92. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}$. Вычислено, %: Cl 21.54; P 9.41.

ИК спектры измерены на приборе UR-20 (тонкий слой). Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Varian Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в растворе CDCl_3 , внутренний стандарт — ГМДС. Спектры ЯМР ^{31}P записаны на приборе Bruker WP-200 с рабочей частотой 80.026 МГц в растворе CCl_4 , внешний стандарт — 85%-ная H_3PO_4 .

Список литературы

- [1] Маленко Д.М., Симуров Н.В., Сеница А.Д. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 8. С. 1921–1923; Симурова Н.В., Маленко Д.М., Тихонов В.П., Сеница А.Д. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 743–748.